

PCT

ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE
Bureau international



D1

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

| | | |
|---|--|--|
| <p>(51) Classification internationale des brevets ⁵ : C08F 20/36, C08G 18/72, C07D 251/34, C07C 275/62</p> | <p>A1</p> | <p>(11) Numéro de publication internationale: WO 94/13712 (43) Date de publication internationale: 23 juin 1994 (23.06.94)</p> |
| <p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR93/01254 (22) Date de dépôt international: 15 décembre 1993 (15.12.93) (30) Données relatives à la priorité: 92/15117 15 décembre 1992 (15.12.92) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): RHONE-POULENC CHIMIE [FR/FR]; 25, quai Paul-Doumer, F-92408 Courbevoie Cédex (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): DESBOIS, Michel [FR/FR]; 526, chemin des Bois, F-69140 Rilleux-la-Pape (FR). REEB, Roland [FR/FR]; 2, allée des Pléiades, F-77410 Gressy-en-France (FR). RICHARD, Joël [FR/FR]; Résidence Mermoz Bât. G, 15, avenue Marie-Amélie, F-60500 Chantilly (FR). TRUCHET, Françoise [FR/FR]; 12, rue Cluzan, F-69007 Lyon (FR). (74) Mandataire: RICALENS, François; Rhône-Poulenc Chimie, 25, quai Paul-Doumer, F-92408 Courbevoie Cédex (FR).</p> | <p>(81) Etats désignés: AU, BB, BG, BR, BY, CA, CZ, HU, JP, KR, KZ, LK, MG, MN, MW, NO, NZ, PL, RO, RU, SD, SK, UA, US, VN, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Publiée Avec rapport de recherche internationale.</p> | |
| <p>(54) Title: MONOMER PRESENTING AT LEAST ONE ISOCYANATE FUNCTION AND AN INSATURATION, SYNTHESIS PROCESS AND (CO)POLYMERS DERIVED THEREFROM</p> | | |
| <p>(54) Titre: MONOMERE PRESENTANT AU MOINS UNE FONCTION ISOCYANATE ET UNE INSATURATION, SON PROCEDE DE SYNTHESE ET (CO)POLYMERES EN DECOULANT</p> | | |
| <p>(57) Abstract The monomer is characterized by the general formula (1) $[(R_1)(R_2)C = C(R_3)-CO-L]_q A(NCO_{block})_p$ wherein R_1, R_2 and R_3 similar or different, represent a hydrogen or a group selected among the hydrocarbon chains having from 1 to 12 carbon atoms, the non reactive halogen atoms (fluorine, or even chlorine); wherein the L, which are similar or different, represent a bivalent hydrocarbon radical (preferably in $\omega \omega'$) having from 2 to 12 carbon atoms; wherein A is an organic skeleton presenting n free valences, n being comprised between 2 and 7 (closed interval), preferably between 2 (not included) and 4, and n being equal to p+q; wherein NCOblock represents a protected isocyanate function; wherein p is comprised between 1 and 6, preferably between 1 and 2 (closed interval); wherein q is comprised between 1 and 6, preferably between 1 and 2 (closed interval). Application to organic synthesis.</p> | | |
| <p>(57) Abrégé La présente invention a pour objet un monomère présentant au moins une fonction isocyanate et une insaturation, un procédé de synthèse et les (co)polymères qui en sont issus. Ce monomère est caractérisé par le fait qu'il répond à la formule (1) suivante: $[(R_1)(R_2)C = C(R_3)-CO-L]_q A(NCO_{block})_p$, où les R_1, R_2 et R_3 semblables ou différents représentent un hydrogène ou un groupe choisi parmi: les chaînes hydrocarbonées de 1 à 12 atomes de carbone; les atomes d'halogènes non réactifs (fluor, voir chlore); où les L, semblables ou différents, représentent un radical hydrocarboné divalent (avantageusement en $\omega \omega'$) de 2 à 12 atomes de carbone; où A représente un squelette organique présentant n valences libres, n étant compris entre 2 et 7 (intervalle fermé) avantageusement entre 2 (non compris cette valeur et 4) et n étant égal à p+q; où NCOblock représente une fonction isocyanate protégée; où p est compris entre 1 et 6 de préférence entre 1 et 2 (intervalle fermé); où q est compris entre 1 et 6 de préférence entre 1 et 2 (intervalle fermé). Application à la synthèse organique.</p> | | |

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

| | | | | | |
|----|---------------------------|----|--|----|-----------------------|
| AT | Autriche | GB | Royaume-Uni | MR | Mauritanie |
| AU | Australie | GE | Géorgie | MW | Malawi |
| BB | Barbade | GN | Guinée | NE | Niger |
| BE | Belgique | GR | Grèce | NL | Pays-Bas |
| BF | Burkina Faso | HU | Hongrie | NO | Norvège |
| BG | Bulgarie | IE | Irlande | NZ | Nouvelle-Zélande |
| BJ | Bénin | IT | Italie | PL | Pologne |
| BR | Brésil | JP | Japon | PT | Portugal |
| BY | Bélarus | KE | Kenya | RO | Roumanie |
| CA | Canada | KG | Kirghizistan | RU | Fédération de Russie |
| CF | République centrafricaine | KP | République populaire démocratique de Corée | SD | Soudan |
| CG | Congo | KR | République de Corée | SE | Suède |
| CH | Suisse | KZ | Kazakhstan | SI | Slovénie |
| CI | Côte d'Ivoire | LI | Liechtenstein | SK | Slovaquie |
| CM | Cameroon | LK | Sri Lanka | SN | Sénégal |
| CN | Chine | LU | Luxembourg | TD | Tchad |
| CS | Tchécoslovaquie | LV | Lettonie | TG | Togo |
| CZ | République tchèque | MC | Monaco | TJ | Tadjikistan |
| DE | Allemagne | MD | République de Moldova | TT | Trinité-et-Tobago |
| DK | Danemark | MG | Madagascar | UA | Ukraine |
| ES | Espagne | ML | Mali | US | Etats-Unis d'Amérique |
| FI | Finlande | MN | Mongolie | UZ | Ouzbékistan |
| FR | France | | | VN | Viet Nam |
| GA | Gabon | | | | |

**MONOMÈRE PRESENTANT AU MOINS UNE FONCTION ISOCYANATE ET UNE
INSATURATION. SON PROCEDE DE SYNTHESE ET (CO)POLYMERES EN
DECOULANT**

5

La présente invention a pour objet un monomère présentant au moins une fonction isocyanate et une insaturation, un procédé de synthèse et les (co)polymères qui en sont issus. Elle concerne plus particulièrement des compositions utiles pour les revêtements.

10 Dans l'activité des peintures et des vernis, on utilise largement les diisocyanates notamment alcoylène diisocyanates (Tolonate) et leurs dérivés de type biuret ou leurs trimères.

Toutefois, deux problèmes restent à ce jour non résolus, à savoir :

15 - l'utilisation de solvant organique, dont la présence est réputée toxique et néfaste pour l'environnement ;

20 - la nécessité de mettre sur le marché des produits non volatils qui a conduit à alourdir les molécules et ce en oligomérisant les diisocyanates; cette solution n'est pas satisfaisante car elle utilise une fonction élaborée, donc chère, pour résoudre le problème.

25 C'est pourquoi un des buts de la présente invention est de fournir un procédé qui permette l'obtention d'un (co)polymère ou plutôt d'un pré(co)polymère qui, mis en dispersion dans l'eau, puisse être stable.

Un autre but de la présente invention est de fournir un monomère qui permette des formulations de ces produits (Tolonate) en phase aqueuse, en vue de répondre à l'évolution des techniques et des réglementations tendant à faire disparaître les solvants organiques.

30 Un autre but de la présente invention est de fournir un monomère les (co)polymères permettent l'obtention d'émulsions aqueuses présentant une concentration massique d'environ 40 %.

35 Un autre but de la présente invention est de fournir un monomère dont les (co)polymères permettent l'obtention d'émulsions aqueuses présentant une bonne stabilité (chimique et colloïdale) dans le temps.

Un autre but de la présente invention est de fournir un monomère dont les (co)polymères permettent l'obtention d'émulsions aqueuses qui donnent des couches

de revêtement présentant une bonne adhésion sur les supports (tels que résistant au pelage normalisé sur revêtement quadrillé).

Un autre but de la présente invention est de fournir un monomère dont les (co)polymères permettent l'obtention d'émulsions aqueuses qui donnent des couches de revêtement présentant une bonne résistance aux chocs (déformation rapide: tests ASTM et AFNOR, flexibilité suffisante pour pliage (mandrin conique) et emboutissage (test embouti Erichsen), dureté superficielle élevée (Persoz).

Un autre but de la présente invention est de fournir un monomère dont les (co)polymères permettent l'obtention d'émulsions aqueuses qui donnent des couches de revêtement présentant de bonnes propriétés optiques (brillance).

Un autre but de la présente invention est de fournir un monomère dont les (co)polymères permettent l'obtention d'émulsions aqueuses qui donnent des couches de revêtement présentant une bonne résistance aux solvants (cétone....).

Ces buts et d'autres qui apparaîtront par la suite sont atteints au moyen d'un monomère qui répond à la formule suivante:



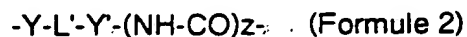
- où les R_1 , R_2 et R_3 semblables ou différents représentent un hydrogène ou un groupe choisi parmi :

- les chaînes hydrocarbonées de 1 à 12 atomes de carbone notamment les alcoyles, y compris les aralcoyles, les ayles, les alcoyles et les silyles ;

- les atomes d'halogènes non réactifs (fluor, voire chlore) ;

- des fonctions électroattractrices comportant avantageusement le groupe carbonyle, tel que alcoxycarbonyle, hydroxy carbonyle (acide carboxylique), amino carbonyle (amide) ;

- où les L, semblables ou différents, représentent un radical hydrocarboné divalent (avantageusement en oméga oméga prime) de 2 à 12 atomes de carbone, avantageusement de formule :



où Y et Y', semblables ou différents, représentent :

- . soit une liaison simple ;
- . soit un groupement choisi parmi les groupes suivants :

-(R₅)C(R₆)-; -NR₄-; O ou-S- ;

5 avec R₅, R₆ et R₄ représentant un hydrogène ou un groupe choisi parmi :

- les radicaux hydrocarbonés de 1 à 12 (avantageusement de 1 à 4) atomes de carbone notamment les alcoyles, les aryles, les aralcoyles et les silyles ;

10 -les atomes d'halogènes non réactifs (fluor, voire chlore) ;

15 . où L' représente une chaîne hydrocarbonée, notamment les alcoylènes, les arylènes, les aralcoylènes et les silylènes [chaîne qui peut être interrompue par un ou plusieurs atomes de chalcogènes, de préférence légers, soufre ou avantageusement oxygène, chaque atome de chalcogène étant de préférence séparé par au moins deux atomes de carbones comme dans les glymes ; avantageusement un radical alcoylène (tel que - [CH₂]_m -) de préférence peu ramifié de préférence avec les valences libres en ω , ω'

20 . où z est égal à 0 ou, de préférence, à 1 ;

- où A représente un squelette organique présentant n valences libres, n étant compris entre 2 et 7 (intervalle fermé) avantageusement entre 2 (non compris cette valeur et 4 ; et n étant égal à p+q ;

25

- où NCObloc représente une fonction isocyanate protégée;

- où p est compris entre 1 et 6, avantageusement entre 1 et 3 de préférence entre 1,5 et 2,5 (intervalles fermés) ;

30

- où q est compris entre 1 et 6 (intervalle fermé), avantageusement supérieur à 1 et au plus égal à 3 (intervalle semi-ouvert, semi-fermé), de préférence au plus égal à 2 (intervalle semi-ouvert, semi-fermé).

35 Les agents bloquants le plus couramment utilisés sont ceux cités par M. WICKS dans son article "blocked isocyanates".

En général, et pour des raisons pratiques manifestes, les valeurs de p et de q sont des valeurs moyennes, ou statistiques, et dans ce cas, elles peuvent prendre des

valeurs fractionnaires. ainsi q est avantageusement compris entre 1 (non compris) et 1,5 , de préférence 1,01 et 1,2, plus préférentiellement 1,1 plus ou moins 0,05.

n est en général choisi parmi 3, 4 ou 5, de préférence 3.

Comme on l'a vu ci-dessus, les chaînes et radicaux hydrocarbonées peuvent être

- 5 interrompus par un ou plusieurs atomes de chalcogènes, de préférence légers, soufre ou avantageusement oxygène, chaque atome de chalcogène étant de préférence séparé par au moins deux atomes de carbones comme dans les glymes (on peut en lieu et place de chalcogène utiliser des groupements de type -NR₄-avec l'inconvénient possible que les amines peuvent catalyser la libération de certains
- 10 groupes protecteurs, comme les pyrazoles)]. Ils peuvent également porter toute fonction non réactive dans les conditions de la synthèse et de la polymérisation.

Il convient de mentionner que le nombre total de carbones du dit monomère est avantageusement compris entre 10 et 100, préférentiellement compris entre 20 et 100, plus préférentiellement entre 25 et 75.

- 15 Le squelette A peut être constitué à partir d'une polyamine (y compris les anilines) lourde, par exemple présentant un nombre de carbone au moins égale à 6 avantageusement à 10. de préférence à 15 [que l'on transforme en isocyanate par action du phosgène de manière en soi connue].

- Le squelette A peut être constitué à partir d'une polyamine (y compris les polyanilines) que l'on aura fait réagir avec des polyisocyanates (le plus souvent diisocyanates) dont on aura bloqué antérieurement, ou bloquera postérieurement, une fraction des fonctions isocyanates.
- 20

- Le squelette A peut être constitué à partir d'un polyol (y compris les polyphénols et les composé équivalents tels que thiol), que l'on aura fait réagir avec des polyisocyanates (le plus souvent diisocyanates) dont on aura bloqué antérieurement, ou bloquera postérieurement, une fraction des fonctions isocyanates.
- 25

- Le squelette A peut être constitué à partir d'un composé polyfonctionnel comportant des fonctions à hydrogène mobile, en général alcool(s) et amine(s), composé polyfonctionnel que l'on aura fait réagir avec des polyisocyanates (le plus souvent diisocyanate) dont on aura bloqué antérieurement, ou bloquera postérieurement, une fraction des fonctions isocyanates.
- 30

dans les cas ci-dessus :

soit le composé polyfonctionnel (qui comporte avantageusement plus de deux et au plus 4 fonctions, de préférence trois) comportera initialement au moins un groupe

- 35 $[(R_1)(R_2)C=C(R_3)-CO-Y-L'Y'-$

soit on fera réagir ultérieurement sur les fonctions isocyanates un composé du type $[(R_1)(R_2)C=C(R_3)-CO-Y-L'Y'-H.$

Il convient de signaler que les groupes protecteurs se libère plus facilement si l'azote de la fonction isocyanate protégée est liée à un carbone insaturé notamment aromatique, ce qui peut être parfois un inconvénients.

- 5 Dans l'application revêtement il est préférable que l'azote de la fonction isocyanate protégée soit liée à un carbone saturé (hybridation SP³).

Le squelette A peut également être celui des trimères et des biurets [cf. respectivement figure 1 (trimère) et figure 2 (biuret); dans le cas de ces figures, m varie de 3 à 12 et les squelettes figurés sont trivalents]. Dans ce cas, les valeurs de n, p et q sont des valeurs moyennes. Dans ce cas, Y et Y' sont avantageusement oxygène; L' est un radical $(-CH_2-)_\zeta$ avec ζ compris entre 2 et 10 et m+ ζ avantageusement compris entre 4 et 12.

Ce squelette A peut être avantageusement choisi parmi les Tolonates (m = 6) (marque déposée), trimère et biuret.

- 15 Les monomères selon la présente invention peuvent être réalisés aisément à partir des isocyanates correspondants en mettant en oeuvre la séquence d'étapes en elles-mêmes connues, suivante :

A) protection d'une portion (dans le rapport p/n) des fonctions isocyanates,

- 20 B) réaction du reste des isocyanates avec un réactif dit "à H mobile" de formule $(R_1)(R_2)C=C(R_3)-CO-Y-L'-Y'-H$.

ou en inversant "mutatis mutandis", les deux étapes :

- 25 A1) réaction d'une portion (dans le rapport q/n) des fonctions isocyanates avec un réactif dit "à H mobile" de formule $(R_1)(R_2)C=C(R)-CO-L-H$

B') protection du reste des fonctions isocyanates.

- 30 Ou bien, enfin, en réalisant une "préparante", c'est à dire un mélange des deux réactifs dans le rapport (p/q) que l'on fait réagir avec le dérivé comportant plusieurs fonction isocyanate.

La maîtrise du respect de ladite portion est obtenue par le simple respect de la stoechiométrie.

- 35 [Progress in Organic Coatings (1975), vol. 3, p. 73]-leur température de déblocage sont avantageusement supérieure à 90°C.

Il est préférable de réaliser les synthèse du monomère en présence d'un inhibiteur de polymérisation, par exemple de type quinonique, tel que l'hydroquinone cette

inhibiteur et notamment l'hydroquinone étant avantageusement présente à hauteur de 100 à 10000 ppm (masse) du composé à hydrogène mobile portant une insaturation éthylénique

Les monomères (seuls ou sous forme de mélange) selon la présente invention se sont révélés particulièrement facilement polymérisables avec les mono- ou oligomères acrylique ou vinylique.

Les groupes protecteurs sont choisis parmi ceux qui, dans les conditions de la polymérisation et pendant sa durée, ne libèrent qu'au plus 10%, avantageusement qu'au plus 5%, de préférence qu'au plus 1%.

Il est notamment possible de réaliser des latex acrylovinyliques qui présentent la possibilité de formulations en phase aqueuse, sans solvant organique et avec une rhéologie des formulations obtenues qui autorise une mise en oeuvre aisée.

Ces latex-Tolocate3 (notamment de type HDB et HDT) confèrent notamment des caractéristiques optiques (absence de jaunissement), mécaniques (résistance au choc, dureté superficielle, flexibilité pour pliage et emboutissage) et d'adhérence élevées à des peintures et vernis haut de gamme formulés.

Ainsi la présente invention vise aussi des (co)polymères. Ils sont issus de la copolymérisation des monomères de formule 1 avec des (co)monomères choisis parmi les vinyliques et les acryliques.

Les particules de latex contenant lesdites fonctions isocyanates sont classiquement constituées de polymères obtenus par polymérisation de monomères éthyléniquement insaturés. Il s'agit d'un homopolymère ou copolymère contenant des motifs dérivés de monomères vinylaromatiques, éthyléniques, d'acides ou d'esters alcenoïques ou éthyléniques, éventuellement fonctionnalisés.

Ce type de polymère peuvent être facilement obtenu à partir de (co)monomères accessible à tout homme de l'art et on se contentera de citer quelques (co)monomères ci-après, à titre non limitatif de l'invention.

Il peut s'agir de :

30

- monomères éthyléniques de type isoprène, 1,3-butadiène, chlorure de vinylidène, acrylonitrile,

35

- monomères vinylaromatiques comme le styrène, le bromostyrène, l'alphaméthylstyrène, l'éthylstyrène, le vinyltoluène, le chlorostyrène ou le vinylnaphtalène,

- acides, esters ou anhydrides alcanoïques comme les acides acrylique, méthacrylique, acrylates et méthacrylates d'alcoyle dont le groupe alcoyle possède 3 à 10 atomes de carbone, hydroxyalcoylacrylates, les esters d'acides éthyléniques à 4 ou 5 atomes de carbone.

5

Parmi les polymères pouvant constituer lesdites particules, on peut citer les homopolymères ou les copolymères contenant des motifs dérivés des monomères vinyliques, acryliques, vinylaromatiques, d'esters vinyliques, d'esters d'alcoyle et d'acides α et β insaturés, d'esters d'acides carboxyliques insaturés, de chlorure de vinyle, de chlorure de vinylidène et/ou de diènes.

10

A titre illustratif (ou plus précisément de paradigme), on peut plus particulièrement mentionner les (co)monomères suivants :

A titre de monomères vinyliques et acryliques convenant à l'invention, on peut plus particulièrement citer ceux dérivant du styrène, de l'acide acrylique, d'ester acryliques, l'acide méthacrylique, le maléate de monobenzyle, la 2-vinylpyridine, le méthylsulfonate de styrène, le chlorométhylstyrène, l'hydroxypropylméthacrylate, l'hydroxybutylacrylate, l'hydroxyéthylacrylate, l'acrylonitrile et/ou l'acroléine.

15

Ces monomères sont utilisés seuls ou en mélange entre eux en toute proportion, ou encore en mélange avec un autre monomère copolymérisable choisi parmi ceux précités.

20

Les particules de polymères peuvent être obtenues par la mise en oeuvre d'une quelconque technique de polymérisation comme la polymérisation en émulsion classique, en micro émulsion ou le cas échéant, par polymérisation en milieu organique. Ces techniques familières à l'homme de l'art ne seront pas rappelées ici.

25

Les particules, constituant le latex porteur de fonction(s) isocyanate(s) selon l'invention, sont hydrophobes et possèdent avantageusement une taille (d_{90}) généralement comprise entre 0,01 micromètre et 20 micromètres et de préférence au plus égale à 5 micromètres voire à 3 micromètres. Elles sont calibrées, monodispers(es) et présentes dans le latex à raison d'une quantité variant entre 0,2 à 65 % en poids du poids total du latex.

30

selon la présente invention pour obtenir des résultats satisfaisants, il est souhaitable que la teneur du (co)polymère (latex ou épicoûche dans le cas d'une épipolymérisation) en fonction(s) isocyanate(s) bloquée(s) soit au moins égale $5 \cdot 10^{-2}$ avantageusement à 0,1 de préférence à 0,2 fonction plus préférentiellement 0,3 fonction par kilogramme (équivalents gramme par kilogramme). il n'y a pas de limite supérieur sinon économique, il est quand même souhaitable que le pourcentage

35

masse du, ou du mélange de, monomère(s) selon l'invention n dépasse pas 75 % du poids masse de latex

il n'y a de limite supérieure qu'économique. dans le cas où l'on utilise un trimère de tolonate (figure 1 avec $m = 6$) avec environ deux fonctions isocyanates masquées par une protection méthyléthylcétoxime et une branche acrylate d'hydroxyéthyle greffée sur la dernière fonction isocyanate.

Une valeur de 0,1 fonction par kilogramme correspond environ à une incorporation de 5 % en masse du monomère de formule I dans le latex.

10 La présente invention se rapporte également à un procédé de préparation de latex porteurs de fonction(s) isocyanate(s) selon les techniques suivantes :

- l'introduction, en cours de polymérisation du ou des monomères(s) constituant les particules du latex, d'un monomère selon l'invention en suspension dans une fraction du ou d'un des monomères et

- surpolymérisation (dans le sens d'une épipolymérisation) qui consiste en une synthèse du type parfois désignée sous le terme anglo-saxon "core-shell": une semence de latex est surpolymérisée par le(s) (co)monomère(s) en présence d'initiateur et d'un tensioactif. Le monomère selon l'invention, en suspension dans une fraction de (co)monomère(s), est introduit en fin de polymérisation de façon à obtenir des billes de latex, d'une granulométrie précise et resserrée dans lesquelles le monomère selon l'invention est greffé à une distance plus ou moins grande du coeur des particules.

En général, la température de polymérisation est comprise entre 30 et 90°C, avantageusement entre 40 et 80°C. En général, la durée est comprise entre 1 et 10, avantageusement entre 4 et 8 heures.

Après polymérisation, le latex est traité par adjonction d'un système rédox et par distillation, éventuellement sous vide, afin d'en éliminer toute trace de monomères résiduels, puis purifié.

Avantageusement, le polymère constituant le latex contient de 1 à 50 % en poids, avantageusement 3 à 25 % en poids, du monomère selon l'invention.

La présente invention a également pour objet des compositions utiles pour peintures comportant en émulsions dans l'eau au moins un (co)polymère selon l'invention.

Selon un mode de réalisation de l'invention la composition comporte en outre un catalyseur de déblocage des fonctions isocyanates.(cf. Journal of Applied Polymer

Science "Catalysis of the Isocyanate - Hydroxyl Reaction" vol. IV, issue N°11, p. 207, (1960), J. W. BRITAIN).

Ces catalyseurs sont en eux-mêmes connus et sont avantageusement choisis parmi ceux qui induisent une température de libération des fonctions isocyanates au plus
5 égale à la température usuelle des opérations ultimes de prise du vernis ou de la peinture ou d'équivalents.

La température de libération induite par les catalyseurs est avantageusement au moins égale à 100°C environ.

La composition des peintures peuvent comprendre aussi une base colorée.
10 constituée d'un pigment et d'oxyde de titane.

La taille des particules de l'émulsion est avantageusement comprise entre 0,01 micromètre et 20 micromètres, de préférence entre 0,05 micromètre et 10 micromètres.

La concentration massique de copolymère dans l'eau est avantageusement comprise
15 entre 20 % et 45 %.

Avantageusement, la phase aqueuse contient des oligomères solubles de type polyol, ou condensat polyol-(poly)amine ou polyester-polyol en quantité suffisante pour permettre la polycondensation finale.

Ce sont les polyols utilisés usuellement lors des condensations avec les isocyanates
20 courants.

La stabilité au stockage des dispersions ainsi obtenues est bonne. Les exemples non limitatifs suivants illustrent l'invention.

25 **EXEMPLE 1**

Préparation d'un monomère acrylique fonctionnalisé avec un Tolonate HDT bloqué méthyléthylcétoxime ci-après désignée par l'acronyme MEKO) et condensé avec
30 l'hydroxyéthylacrylate (HEA).

± On met en oeuvre les matières premières suivantes :

| | |
|--|---------|
| Tolonate HDT (dit NCO 0,52 équivalent) | 100 g |
| MEKO 0,346 mol (M=87) | 30,2 g |
| HEA 0,174 mol (M=116) | 20,2 g |
| Acrylate de butyle (solvant) | 100,2 g |

Le matériel utilisé est le suivant :

- . Réacteur de 250 ml sous atmosphère d'azote double enveloppe
- . Agitateur à encre (300tr/min)
- . Réfrigérant
- . Ampoule de coulée

5

On suit le mode opératoire défini ci-après :

10 Dans le réacteur, surmonté du réfrigérant, on introduit le Tolonate HDT (trimère de l'hexaméthylène diisocyanate). Le milieu est chauffé à 60-70°C et la méthyléthylcétoxime (MEKO) est introduite par l'intermédiaire de l'ampoule de coulée de sorte que la température ne dépasse pas 80-90°C.

Après la fin de l'addition, la température du milieu est maintenue durant 1 heure environ à $80 \pm 5^\circ\text{C}$.

15 A l'issue de cette période, on ajoute goutte à goutte l'acrylate d'hydroxyéthyle (HEA) et la température du milieu est maintenue à 80-90°C.

En fin d'addition, le milieu est maintenu à $80 \pm 5^\circ\text{C}$ durant une heure.

En fin de réaction, l'indice NCO du milieu est de 0,00 groupes NCO/100 g.

Le milieu est refroidi alors à 60-65°C et coulé sur l'acrylate de butyle.

20 On obtient ainsi une solution de monomère acrylique fonctionnalisé par le Tolonate HDT bloqué dans l'acrylate de butyle dont l'extrait sec est de 60%.

Le NCO latent de la solution résultante est de 0,207 NCO/100 g de solution ou 8,7 %.

EXEMPLE 2

25

Dans l'exemple suivant, on prépare un tololate HDT bloqué méthyl éthyl cétoxime (MEKO) et hydroxyéthylacrylate (HEA).

On met en oeuvre les matières premières suivantes:

30

| | | |
|---|---------|-----------------------|
| Tolonate HDT (Concentration en NCO = 0,52 équivalent) | 100 g | MEKO 0,346 mol |
| (M=87) | 30,2 g | HEA 0,174 mol (M=116) |
| de butyle (solvant) | 100,2 g | 20,2 g Acrylate |

35 Le matériel utilisé est le suivant :

- . Réacteur de 250 ml sous atmosphère d'azote double enveloppe . Agitateur à ancre (300tr/min)

.Réfrigérant

. Ampoule de coulée

5

On suit le mode opératoire défini ci-après:

10 Dans un becher on introduit la méthyléthylcétoxime (MEKO) et l'acrylate d'hydroxyéthyle (HEA) (préparante). Dans le réacteur, surmonté du réfrigérant, on introduit le tolonate HDT. Le milieu est chauffé à 60-70°C, la préparante est introduite par l'intermédiaire d'une ampoule de coulée de sorte que la température ne dépasse pas 80-90°C. En fin d'addition, la température du milieu est maintenue une heure environ à 80°C \pm 5°C.

15 En fin de réaction, l'indice NCO du milieu est de 0,00 groupes NCO/100 g. Le milieu est refroidi alors à 60-65°C et coulé sur l'acrylate de butyle. On obtient ainsi une solution de Tolonate HDT bloqué dans l'acrylate de butyle.

EXEMPLE 3

20

Copolymérisation en émulsion avec des monomères acryliques et vinyliques, du monomère fonctionnel (dénommé AEHDB), obtenu suivant l'exemple 1 par condensation dans l'acrylate de butyle (ABu), de l'hydroxyéthylacrylate avec le trimère HDT partiellement bloqué avec la méthyléthylcétoxime.

25

Dans un autoclave de 25 litres en acier inoxydable muni d'un agitateur, on introduit :

- 1 00 parties d'eau désionisée,

30

- 48 parties de styrène,

- 48 parties du mélange AEHDB/ABu préparé dans l'exemple 1, préalablement dilué avec de l'ABu pour contenir 20 % en poids de AEHDB,

35

- 2,4 parties d'acide acrylique,

- 0,7 partie de lauryl sulfate de sodium,

-0,9 partie de persulfate d'ammonium.

On chauffe le mélange réactionnel à 75 C sous agitation, et maintient cette température pendant la durée de réaction, soit 9 heures. Le taux de conversion est alors de 98 %. Le latex obtenu contient une fraction massique de particules (extrait sec) de 49 %. Les particules présentent un diamètre de 0,120 micromètre, et une composition sensiblement équivalente à celle des produits (co-monomères, initiateur, émulsifiants) mis en oeuvre.

10

EXEMPLE 4

Copolymérisation en émulsion du monomère fonctionnel (dénommé AEHDB), obtenu suivant l'exemple 1 (condensation dans l'ABu (acrylate de butyle), de acrylate d'hydroxyéthyle (HEA) avec le trimère HDT partiellement bloqué avec la méthyléthylcétoxime), dans une semence constituée d'un latex de copolymère acrylovinylique.

I. Préparation de la semence :

20

Dans un autoclave de 25 litres en acier inoxydable muni d'un agitateur, on introduit :

- 1 00 parties d'eau désionisée.
- 32 parties de styrène,
- 25 -1 partie de divinylbenzène.
- 55 parties d'ABu,
- 7 parties de monométhacrylate d'éthylèneglycol,
- 2,6 parties d'acide acrylique,
- 1,6 parties de dodécylsulfonate de sodium,
- 30 - 0,8 partie de persulfate d'ammonium.

On chauffe le mélange réactionnel à 80 C sous agitation, et maintient cette température pendant la durée de réaction, soit 10 heures. Le taux de conversion est alors de 99 %. Le latex obtenu contient une fraction massique de particules (extrait sec) de 49,5 %. Les particules présentent un diamètre d'environ 0,070 micromètre et une composition sensiblement équivalente à celle des produits (co-monomères, initiateur, émulsifiants) mis en oeuvre. Ce latex va être utilisé comme semence pour polymériser le monomère AEHDB.

35

2. Copolymérisation de l'AEHBD dans la semence préparée :

5 On introduit dans un autoclave de 25 litres en acier inoxydable, muni d'un agitateur :

- 15 litres du latex semence (extrait sec massique = 49,5 %),

10 - 400 g du mélange AEHDB/ABu préparé dans l'exemple 1, qui contient 60 % en poids de AEHDB,

- 100 g de styrène,

- 5 grammes de potasse.

15

On porte la température du milieu réactionnel à 75°C et on introduit dans l'autoclave 10 grammes de persulfate de potassium dissous dans 1,5 l d'eau désionisée. On maintient cette température pendant 5 heures, puis on porte la température à 85°C et on la maintient pendant 3 heures. On refroidit alors à la température ambiante. On obtient

20 ainsi un latex stable fonctionnalisé avec les groupements isocyanates bloqués, dont l'extrait sec massique est de 46,5 % et dont la taille est 0.072 micromètre.

EXEMPLE 5

25

Dispersion aqueuse stable, contenant un latex fonctionnalisé avec des fonctions isocyanates bloquées et un condensat hydrosoluble de polyolpolyamine.

Dans un récipient muni d'une agitation, on introduit 1 l du latex fonctionnalisé préparé selon l'exemple 3, dans lequel on ajoute ensuite le produit de réaction de 240 g de

30 polycaprolactoneglycol, de 48,75 g de propane sulfone, et 13,05 g d'hexaméthylènediamine, avec 10 g d'acide sulfosuccinique comme émulsifiant. On obtient ainsi une dispersion aqueuse qui présente une bonne stabilité sur une période supérieure à 6 mois.

Par déshydratation sur un support métallique ou plastique (PVC), et séchage pendant 5

35 heures à 130-C, la dispersion forme un film de polymère continu et réticulé.

EXEMPLE 6

- 5 Copolymérisation en microsuspension du monomère fonctionnel (dénommé AEHDB), obtenu suivant l'exemple 1 (condensation dans l'ABu, du HEA avec le trimère HDT partiellement bloqué avec la méthyléthylcétoxime).

10 Dans un premier récipient muni d'une agitation, une phase organique est préparée par mélange des constituants suivants :

- 55 parties de styrène,
 - 3,5 parties de peroxyde de lauroyle,
 - 41,5 parties du mélange AEHDB/ABu préparé dans l'exemple 1, préalablement
- 15 dilué avec l'ABu pour contenir 30 % en poids de AEHDB.

Dans un second récipient muni d'une agitation, est également préparée une phase aqueuse par dissolution dans 12 l d'eau déminéralisée, de 60 g laurylsulfate de sodium et de 60 g de nonylphénol éthoxylé (30 motifs d'oxyde d'éthylène par molécule).

- 20 5 kg de la phase précédemment préparée sont alors ajoutés et dispersés dans la phase aqueuse. Le mélange obtenu est homogénéisé à température ambiante, de façon à obtenir des gouttelettes de phase organique dispersée dans l'eau de taille 0,6 micromètre.

Le mélange est introduit dans un réacteur de 25 litres en acier inoxydable, muni d'un

25 agitateur, où il est polymérisé à 70 C. Après 12 heures, le milieu réactionnel est refroidi et le monomère résiduel est éliminé par entraînement à la vapeur.

On obtient ainsi 4,9 kg d'un latex stable fonctionnalisé par des groupements isocyanates bloqués, dont l'extrait sec est 28,8 % et le diamètre moyen des particules de 0,8 micromètre.

30

EXEMPLE 7

35 **BUT :**

Synthèse d'un acryluréthane bloqué, par condensation d'hydroxyéthylacrylate (1/3) avec le HDT bloqué Méko 2/3 en solution dans l'acrylate de butyle (ES = 60 %).

5 Mise en oeuvre :

HDT (NCO = 0,525) = 100 g

MEKO (Servoxim Y250 > 99,5 %) 0,35 mole x 87 = 30,45 g.

Hydroxyéthylacrylate (ATOCHEM) 0,175 mole x 116 = 20,3 g stabilisé avec :

- 10 hydroquinone (qualité photo) 0,1 % par rapport à HEA,
catalysé avec DBTL (100 %) 0,2 % par rapport à HEA,
Acrylate de butyle (ATOCHEM) pour ES = 60 % = 100,5 g

Appareil :

- 15 Ballon 500 ml avec agitation, réfrigérant, chauffe-ballon régulé "Vertex", ampoule de coulée, bullage argon.

Mode opératoire :

- 20 Dans ballon 500 ml sous argon, on introduit 100 g d'HDT, 100,5 g d'acrylate de butyle, puis on coule 30,45 g de MEKO à θ ambiante en 4 mn. Il y a exothermie ($\theta \nearrow 55^\circ\text{C}$), on suit la teneur en NCO libre tout en laissant redescendre la température à l'ambiante ($T = 20\text{mn}$, NCO = 0,077 ; $T = 40\text{mn}$, NCO = 0,077). On ajoute alors 20,3 g d'hydroxyéthylacrylate en $\approx 1\text{mn}$, à $\theta = 28^\circ\text{C}$; il n'y a pas d'exothermie notable, on
- 25 chauffe à $\theta = 50^\circ\text{C}$ puis on suit les NCO en maintenant $\theta = 50^\circ\text{C}$.

à $T = 15'$ NCO = 0,013

$T = 30'$ NCO = 0,009

$T = 1\text{ h}$ NCO = 0,005

$T = 1\text{ h } 30$ NCO = 0,004 + 2 % excès HEA = 0,4 g exothermie $\theta = 60^\circ\text{C}$

30 $T = 1\text{ h } 45$ NCO = 0,0025

$T = 2\text{ h } 00$ NCO = 0,0007 arrêt pour la nuit

chauffer le milieu réactionnel à $50^\circ\text{C} + 2\%$ excès HEA = 0,4 g pas d'exothermie notable

35 à $T = 2\text{ h } 30$ NCO = 0,000

Dans le produit obtenu q est supérieur à 1 (entre 1,02 et 1,04).

Viscosité du produit final : 139 cp

EXEMPLE 8

- 5 Copolymérisation en émulsion d'un mélange de monomères acryliques contenant 5 % en poids du monomère fonctionnel AEHDB, selon un procédé basé sur une préémulsion des comonomères.

Préémulsion

- 10 Dans une cuve de 25 l, on mélange 4,5 kg d'eau désionisée avec 244 g d'une solution aqueuse de dodécylbenzènesulfonate de sodium (DBS-Na) de concentration 23 % en poids. On introduit dans cette solution et sous agitation le mélange de comonomères acryliques suivants :
- 5,29 kg de méthacrylate de méthyle (MAM),
 - 15 - 5,06 kg d'acrylate de butyle (ABu),
 - 337 g d'acide acrylique (AA),
 - 938 g d'un mélange AEHDB/ABu contenant 60 % en poids de monomère fonctionnel AEHDB.
- 20 Le mélange obtenu est émulsifié à l'aide d'un homogénéiseur ULTRATURAX (commercialisé par PROLABO) pendant 5 minutes à 20 000 tours/minute. On obtient ainsi la préémulsion des monomères acryliques contenant le monomère fonctionnel AEHDB.

25 Polymérisation

Dans un réacteur de 25 litres en acier inoxydable muni d'un agitateur, on introduit 9,87 kg d'eau désionisée que l'on porte à 80°C sous agitation.

- 30 On ajoute ensuite :

- 500 g de la préémulsion préparée ci-dessus,
- 500 g d'une solution aqueuse contenant 33,75 d'initiateur persulfate d'ammonium.

35

On attend 15 minutes pour que l'amorçage de la réaction s'effectue, puis on ajoute sur une durée de 4 heures, le reste de la préémulsion, soit 15,87 kg.

On ajoute ensuite 750 g d'eau et on laisse cuire à 81°C pendant 1 heure.

Puis on refroidit à 60°C et on ajoute 11,25 g d'hydroperoxyde de tertiobutyle et 6,75 g de Na₂S₂O₅. On maintient la température à 60°C pendant 30 minutes, puis on refroidit à température ambiante. On neutralise avec une solution d'ammoniaque diluée à 20 %.

5 On obtient ainsi un latex qui présente les caractéristiques suivantes :

- 40,5 % d'extrait sec massique,
- pH = 7,5
- 10 - viscosité Brookfield RTV-DV 11 (50t/min) : 29 centipoises,
- taille des particules : 0,9 micromètres,
- taux de grains : 170 ppm.

15

EXEMPLE 9

Copolymérisation en émulsion d'un mélange de monomères acryliques contenant 7 % en poids du monomère fonctionnel AEHDB, selon un procédé basé sur une préémulsion des comonomères.

20

Préémulsion

25 Dans une cuve de 25 l, on mélange 4,5 kg d'eau désionisée avec 244 g d'une solution aqueuse de dodécylbenzènesulfonate de sodium (DBS-Na) de concentration 23 % enpoids. On introduit dans cette solution et sous agitation le mélange de comonomères acryliques suivants :

30 - 4,84 kg de méthacrylate de méthyle (MAM),

- 5,06 kg d'acrylate de butyle (ABu),

- 563 g d'acide acrylique (AA),

35

- 1,31 kg d'un mélange AEHDB/ABu contenant 60 % en poids de monomère fonctionnel AEHDB.

Le mélange obtenu est émulsifié à l'aide d'un homogénéiseur ULTRATURAX (commercialisé par PROLABO) pendant 5 minutes à 20 000 tours/minute. On obtient ainsi la préémulsion des monomères acryliques contenant le monomère fonctionnel AEHDB.

5

Polymérisation

Dans un réacteur de 25 litres en acier inoxydable muni d'un agitateur, on introduit 9,22 kg d'eau désionisée que l'on porte à 80°C sous agitation ; on ajoute ensuite :

10

- 500 g de la préémulsion préparée ci-dessus,
- 500 g d'une solution aqueuse contenant 33,75 g d'initiateur persulfate d'ammonium.

15

On attend 15 minutes pour que l'amorçage de la réaction s'effectue, puis on ajoute sur une durée de 4 heures, le reste de la préémulsion, soit 16,02 kg.

On ajoute ensuite 750 g d'eau et on laisse cuire à 81°C pendant 1 heure. Puis on refroidit à 60°C et on ajoute 11,25 g d'hydroperoxyde de tertiobutyle et 6,75 g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$. On maintient la température à 60°C pendant 30 minutes, puis on refroidit à température ambiante. On neutralise avec une solution de soude diluée à 10 %. On obtient ainsi un latex qui présente les caractéristiques suivantes :

20

25

- extrait sec massique : 39,4 %,
- pH = 7,5,
- viscosité Brookfield RTV-DV 11 (50 t/min) : 52 centipoises,
- taille des particules : 1,5 micromètres,
- taux de grains : 26 ppm..

30

EXEMPLE 10

Copolymérisation en émulsion d'un mélange de monomères acryliques et de styrène contenant 7 % en poids du monomère fonctionnel AEHDB, selon un procédé basé sur une préémulsion des comonomères.

35

Préémulsion

Dans une cuve de 25 l, on mélange 4,5 kg d'eau désionisée avec 245 g d'une solution aqueuse de dodécylbenzènesulfonate de sodium (DBS-Na) de concentration 23 % en poids. On introduit dans cette solution et sous agitation le mélange de comonomères

5 acryliques suivants :

- 5,10 kg de styrène (S),
- 4,80 kg d'acrylate de butyle (ABu),
- 565 g d'acide acrylique (AA),
- 10 - 1,30 kg du mélange AEHDB/ABu contenant 60 % en poids de monomère fonctionnel AEHDB.

Le mélange obtenu est émulsifié à l'aide d'un homogénéiseur ULTRATURAX (commercialisé par PROLABO) pendant 5 minutes à 20 000 tours/minute. On obtient
15 ainsi la préémulsion d'un mélange de monomères acryliques et du styrène, contenant le monomère fonctionnel AEHDB.

Polymérisation

20 Dans un réacteur de 25 litres en acier inoxydable muni d'un agitateur, on introduit 9,22 kg d'eau désionisée que l'on porte à 80°C sous agitation.

On ajoute ensuite :

- 25 - 500 g de la préémulsion préparée ci-dessus,
- 500 g d'une solution aqueuse contenant 33,75 g d'initiateur persulfate d'ammonium.

30 On attend 15 minutes pour que l'amorçage de la réaction s'effectue, puis on ajoute sur une durée de 4 heures, le reste de la préémulsion, soit 16,01 kg.

On ajoute ensuite 750 g d'eau et on laisse cuire à 81°C pendant 1 heure.

35 Puis on refroidit à 60°C et on ajoute 11,25 g d'hydroperoxyde de tertiobutyle et 6,75 g de Na₂S₂O₅. On maintient la température à 60°C pendant 30 minutes, puis on refroidit à température ambiante. On neutralise avec une solution de soude diluée à 10 %. On obtient ainsi un latex qui présente les caractéristiques suivantes :

- extrait sec massique : 39,6 %,
- pH = 7,5,
- viscosité Brookfield RTV-DV 11 (50 t/min) : 58 centipoises,
- 5 - taille des particules : 1,2 micromètres,
- taux de grains : 220 ppm.

EXEMPLE 11

10

Copolymérisation en émulsion d'un mélange de monomères acryliques contenant 10 % en poids du monomère fonctionnel AEHDB, selon un procédé basé sur une préémulsion des comonomères.

15 Préémulsion

20 Dans une cuve de 25 l, on mélange 4,5 kg d'eau désionisée avec 244 g d'une solution aqueuse de dodécylbenzènesulfonate de sodium (DBS-Na) de concentration 23 % en poids. On introduit dans cette solution, sous agitation, le mélange de comonomères acryliques suivants :

- 4,5 kg de méthacrylate de méthyle (MAM),
- 5,06 kg d'acrylate de butyle (ABu),
- 563 g d'acide acrylique (AA),
- 25 - 1,88 kg du mélange AEHDB/ABu contenant 60 % en poids de monomère fonctionnel AEHDB.

30 Le mélange obtenu est émulsifié à l'aide d'un homogénéiseur ULTRATURAX (commercialisé par PROLABO) pendant 5 Minutes à 20 000 tours/minute. On obtient ainsi la préémulsion des monomères acryliques contenant le monomère fonctionnel AEHDB.

Polymérisation

35 Dans un réacteur de 25 litres en acier inoxydable muni d'un agitateur, on introduit 9,22 kg d'eau désionisée que l'on porte à 80°C sous agitation.

On ajoute ensuite :

- 500 g de la préémulsion préparée ci-dessus,
- 500 g d'une solution aqueuse contenant 33,75 g d'initiateur persulfate d'ammonium.

5

On attend 15 minutes pour que l'amorçage de la réaction s'effectue, puis on ajoute sur une durée de 4 heures, le reste de la préémulsion, soit 16,25 kg.

On ajoute ensuite 750 g d'eau et on laisse cuire à 81°C pendant 1 heure.

10

Puis on refroidit à 60°C et on ajoute 11,25 g d'hydroperoxyde de tertiobutyle et 6,75 g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$. On maintient la température à 60°C pendant 30 Minutes, puis on refroidit à température ambiante. On neutralise avec une solution de soude diluée à 10 %. On obtient ainsi un latex qui présente les caractéristiques suivantes :

15

- extrait sec massique : 40,5 %,
- pH = 7,5,
- viscosité Brookfield RTV-DV 11 (50 t/min) : 78 centipoises,
- taille des particules : 0,84 micromètres,
- taux de grains : 315 ppm.

20

EXEMPLE 12

25

Fabrication du produit bloqué 1/3 HEA 2/3 Meko

- tolonate HDT = 500 g (indice NCO = 22,05 %)
- Meko (méthyl éthyl etoxime) = 152,3 g (1,75 mole)
- HEA (hydroxy éthyl acrylate) = 101,5 g (0,875 mole)

30

Dans un réacteur de 1 l introduire le tolonate HDT (500 g) puis à température ambiante, couler la meko (152,3 g) en 10 Minutes.

La réaction exothermique fait passer la température de 20 à 50°C.

Après maintien de 30' à cette température, la HEA est coulé en 5 minutes, l'exothermie

35

fait passer la température à 70°C.

Après maintien à 70°C pendant 1 h la masse réactionnelle est refroidie à 20°C.

EXEMPLE 13

Formulation des 4 produits obtenus

| PROPRIETES | TEMOINS | LATEX GREFFE Tolocate 5 % (Exemple 8) | LATEX GREFFE Tolocate 7 % (Exemple 9) | LATEX GREFFE Tolocate 10 % (Exemple 11) |
|--|--------------------|--|--|--|
| Référence n° | A | B | C | D |
| Composition (%) | 52MMA/45BA/ 3AA | 47 MMA/45 BA/ 3AA + 5 % AUB | 43 MMA/45BA/ 5 AA + 7 % AUB | 40 MMA/45 BA/ 5AA + 10 % AUB |
| E.S. (%) avant neut. | 39,6 | 40,7 | 40,9 | 40,9 |
| . avec NH ₄ OH | 39,3 | 40,5 | 40,7 | 40,6 |
| . avec NaOH | 38,9 | 40,0 | 39,4 | 40,6 |
| . avec Na ₂ CO ₃ | 38,7 | 39,8 | 39,0 | 40,5 |
| Viscosité (cps) | 25 | 29 | - | 21 |
| . avec NH ₄ OH | 25 | 29 | 540 | 680 |
| . avec NaOH | 23 | 25 | 52 | 708 |
| . avec Na ₂ CO ₃ | 24 | 25 | 42 | 72 |
| Ph (avant neutr.) | 2,4 | 2,85 | 3,10 | 3,25 |
| . avec NH ₄ OH | 8,1 | 8,50 | 8,00 | 8,20 |
| . avec NaOH | 7,5 | 7,50 | 7,50 | 9,00 |
| . avec Na ₂ CO ₃ | 7,5 | 7,50 | 7,50 | 7,50 |
| Taille des particules (nm) | 730 | 910 | > 1500 | 840 |

MMA = méthylméthacrylate

BA = butylacrylate

AUB : Acrylméthane bloqué

5 AA = acide acrylique

Chacun de ces 4 produits est neutralisé par l'une des 3 solutions suivantes : NH_4OH , NaOH , Na_2CO_3 .

10 **EXEMPLE 14**

ESSAI EN FORMULATION VERNIS

15 Une formulation vernis (latex greffe Tolonate + Résine polyol) a permis de connaître les produits de meilleurs performance.

Caractéristiques du mélange de formulation :

- 20 . Tolonate greffé Latex (A, B, C ou D)
- . SYNAQUA 3510 WL (Cray Valley)
- Polyol polyester à 50 % dans eau/Proglyde DMM
- Rapport NCO bloqué / OH = 1
- Film 100 μ humide (- 50 μ sec)
- Séchage à l'air 18 h puis cuisson 30' à 1 h à 160°C.

25

Le mélange est appliqué en film sur plaques de verre (100 μm humide) puis caractérisé par la dureté PERSOZ (exprimée en secondes) et la résistance à la méthyléthylcétone (MEK)

| | | |
|--|-----|----------------------------|
| échelle de la résistance à la méthyléthylcétone (valeur de 0 à 4) | 0 : | Pas de dégradation du film |
| | 1 | Légère attaque |
| | 2 | Le film est louche |
| | 3 | Le film est plissé |
| | 4 | Le film est dissous |

30 Les 4 produits obtenus en A (témoin), B, C ou D sont formulés avec le polyol (ainsi que A seul) puis appliqués en film et mesurés.

Les produits C et D traités NaOH permettent d'obtenir des propriétés de dureté et de résistance aux solvants acceptables.

| |
|--|
| LATEX GREFFES TOLONATE BLOQUE APRES NEUTRALISATION NH4OH |
|--|

5

| Réf. | Caract. | Avant Cuisson | | Après 160°C/30' | | Après 160°C/ 1h | |
|------|-------------------------------|---------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| | | <i>Dureté</i> | <i>Test MEK</i> | <i>Dureté</i> | <i>Test MEK</i> | <i>Dureté</i> | <i>Test MEK</i> |
| A | Latex seul | 290 | 4 | 288 | 2 | 299 | 2 |
| A | Latex + Polyol | 170 | 4 | 212 | 4 | 237 | 4 |
| B | LtX + Tol 5 % + polyol | 183 | 4 | 218 | 1 | 211 | 1 |
| C | LtX + Tol 7 % + polyol | 235 | 4 | 270 | 1 | 276 | 1 |
| D | Ltx + Tol 10 % + Polyol | 119 | 1 | 175 | 1 | 210 | 0 |

EXEMPLE 15 : ESSAI EN FORMULATION PEINTURE

Les produits C et D sont appliqués sur plaque acier après formulation suivante :

- 5 - Latex greffé Tolonate 7 % ou 10 %
 - Polyol SYNAQUA 3510 WL (CRAY - VALLEY)
 - TiO_2 (THANN et MULHOUSE)

avec $[\text{NCO}]/[\text{OH}] = 1$

- 10 et $[\text{Pigment (TiO}_2)]/[\text{Liant}] = 0,7$
 - épaisseur du film = 50 μ environ

| PRODUIT | A Seul | A + Polyol | C | D |
|-------------------------------|-----------|------------------|-------------|-------------|
| Épaisseur (sec) | 41 μ | 38 μ | 46 μ | 57 μ |
| Cuisson | 1 h 160°C | 1 h 160°C | 1 h à 160°C | 1 h / 160°C |
| Aspect | Craquelè | Lisse | Homogène | Homogène |
| <u>Dureté (s)</u> (persoz) | 143 | 165 | 122 | 93 |
| <u>Pliage</u> | OK | OK | OK | OK |
| Embouti | | | | |
| Enichem | 7,9 | 8,7 | 7,9 | 8,7 |
| <u>Choc envers</u> | | | | |
| AFNOR | 100 | 100 | 100 | 100 |
| ASTN | 80 | 80 | 80 | 80 |
| <u>Adhérence</u> | OK | OK | OK | OK |
| <u>Brillance</u> (%) | 48 | 39 | 13 | 12 |
| <u>RUB-TEST</u> | | | | |
| Attaque | Fuel | Fuel | RAS | RAS |
| Chimique | Détruit | Détruit | | |
| (MEK) | | | | |

⇒ les produits C et D présentent une résistance chimique satisfaisante.

REVENDICATIONS

1- Monomère caractérisé par le fait qu'il répond à la formule suivante :

5



- où les R_1 , R_2 et R_3 semblables ou différents représentent un hydrogène ou un groupe choisi parmi :

10

- les chaînes hydrocarbonées de 1 à 12 atomes de carbone notamment les alcoyles, les aryles, les aralcoyles, les alcoyles et les silyles ;

- les atomes d'halogènes non réactifs (fluor, voire chlore) ;

15

- des fonctions électroattractrices comportant avantageusement le groupe carbonyle, tel que alcoxycarbonyle, hydroxy carbonyle (acide carboxylique), amino carbonyle (amide) ;

20

- où les L, semblables ou différents, représentent un radical hydrocarboné divalent (avantageusement en oméga oméga prime) de 2 à 12 atomes de carbone, avantageusement de formule :



25

où Y et Y', semblables ou différents, représentent :

. soit une liaison simple ;

30

. soit un groupement choisi parmi les groupes suivants :

$-(R_5)C(R_6)-$; $-NR_4-$; O ou S-;

avec R_5 , R_6 et R_4 représentant un hydrogène ou un groupe choisi parmi :

35

- les radicaux hydrocarbonés de 1 à 12 (avantageusement de 1 à 4) atomes de carbone notamment les alcoyles, Les aryles, les aralcoyles et les silyles;

- les atomes d'halogènes non réactifs (fluor, voire chlore);

- 5 . où L' représente une chaîne hydrocarbonée, notamment les alcoylènes, les arylènes, les aralcoylènes et les silylènes [chaîne qui peut être interrompue par un ou plusieurs atomes de chalcogènes, de préférence légers, soufre ou
avantageusement oxygène, chaque atome de chalcogène étant de
préférence séparé par au moins deux atomes de carbones comme dans les
glymes ; avantageusement un radical alcoylène de préférence peu ramifié
de préférence avec les valences libres en ω , ω' (tel que $- [CH_2]_m -$)
- 10 . où z est égal à 0 ou, de préférence, à 1;
- où A représente un squelette organique présentant n valences libres, n étant
compris entre 2 et 7 (intervalle fermé) avantageusement entre 2 (non compris
cette valeur et 4 et n étant égal à p+q;
- 15 - où NCObloc représente une fonction isocyanate protégée;
- où p est compris entre 1 et 6, avantageusement entre 1 et 3 de préférence entre
1,5 et 2,5 (intervalles fermés) ;
- 20 - où q est compris entre 1 et 6 (intervalle fermé), avantageusement supérieur à 1
et au plus égal à 3 (intervalle semi-ouvert, semi-fermé), de préférence au plus égal
à 2 (intervalle semi-ouvert, semi-fermé).
- 25 2- Monomère selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le nombre total de
carbones du dit monomère est avantageusement compris entre 10 et 100,
préférentiellement compris entre 20 et 100, plus préférentiellement entre 25 et 75.
- 30 3- (Co)polymères caractérisés par le fait qu'ils peuvent être obtenus par
copolymérisation des monomères de formule 1 avec des (co)monomères choisis parmi
les vinyliques et les acryliques.
- 35 4- (Co)polymères selon la revendication 3, caractérisés par le fait que les dits
(co)monomères sont choisis parmi :
- le styrène et ses dérivés (vinyltoluène, éthylvinylbenzène);

- les esters, hydroxyesters et amides de l'acide (méth)-acrylique tels que le méthacrylate de méthyle, l'acrylate de butyle, (méth)acrylamide;
- 5 - les esters vinyliques (acétate de vinyle, propionate de vinyle) ;
- les chlorures de vinyle et vinylidène;
- les vinylpyridines (2-vinylpyridine, 4-vinylpyridine, 2-méthyl 5-vinylpyridine);
- 10 - les diis (éthyl) amino-alcoyl (méth)-acrylates;
- les diis (éthyl) amino-alcoyl (méth)-acrylamides... ;
- 15 - l'allylamine;
- l'éthylène imine;
- le (méth)-acrylonitrile;
- 20 - le N-vinylimidazole;
- les dialcoylaminométhyl-styrènes;
- 25 - la vinylpyrrolidone;
- le divinylbenzène et ses dérivés;
- les diènes conjugués (butadiène...);
- 30 - les dérivés polyallyliques (tétraallyléthylène...);
- les (méth) acrylates de polyols (diméthacrylate d'éthylène glycol...);
- 35 - le méthylène-bis (acrylamide);
- l'acide-bis (acrylamido) acétique.

- 5- Composition caractérisée par le fait qu'elle comporte en émulsion dans l'eau au moins un (co)polymère selon l'invention.
- 5 6- Composition selon la revendication 5, caractérisée par le fait que la composition comporte en outre un catalyseur de déblocage des fonctions isocyanates.
- 10 7- Composition selon l'une des revendications 5 et 6, caractérisée par le fait qu'elle contient des oligomères solubles de type polyol, ou condensat polyol(poly)amine ou polyester-polyol en quantité suffisante pour permettre la polycondensation finale.
- 15 8- Procédé de préparation de polymère selon la revendication 3 caractérisé par le fait que l'on introduit, en cours de polymérisation du ou des (co)monomères(s) constituant les particules dudit polymère, d'au moins un des monomères selon la revendication 1, en suspension dans une fraction du ou d'un des monomères.
- 20 9- Procédé de synthèse d'un monomère selon la revendication 1, à partir d'isocyanate correspondant, caractérisé par le fait qu'il comporte les étapes, en elles-mêmes connues, suivantes :
- 25 A) protection d'une portion (dans le rapport p/n) des fonctions isocyanates,
- B) réaction du reste des isocyanates avec un réactif dit "à H mobile" de formule : $(R_1)(R_2)C=C(3)-CO-L-H$.

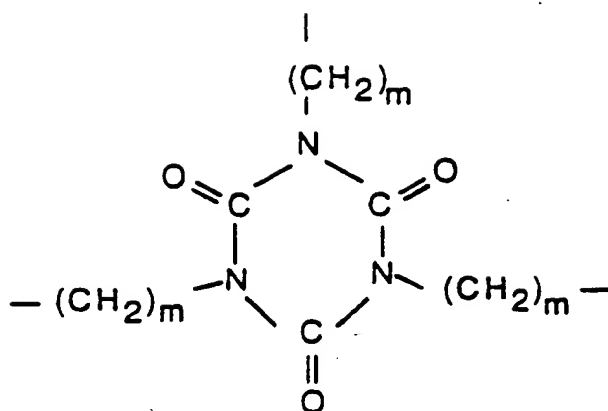


FIGURE 1

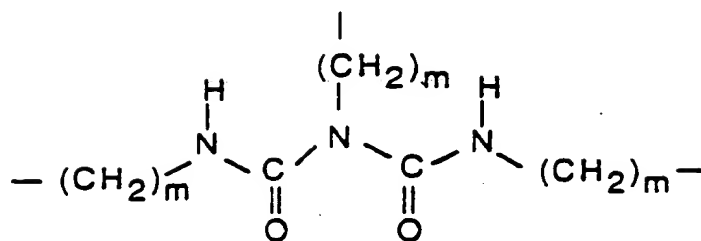


FIGURE 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/FR 93/01254

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 5 C08F20/36 C08G18/72 C07D251/34 C07C275/62

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 5 C08F C08G C07C C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| X | US,A,4 816 597 (W.H.SNYDER ET AL.) 28 March 1989 see claims 1-6 see column 3, line 62 - column 4, line 52 see column 5, line 5 - line 19 see example 2 --- | 1-4 |
| X | EP,A,0 126 359 (BAYER) 28 November 1984 see claims 1-5 see page 7, line 6 - line 15 see page 10, line 6 - line 24 see page 11, line 26 - page 13, line 12 see page 18, line 3 - line 7 --- | 1-5 |
| A | GB,A,1 487 766 (THE B.F.GOODRICH CO.) 5 October 1977 see claims 1-8,12 see page 9, line 3 - line 36 --- | 1 |
| -/-- | | |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- * "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- * "E" earlier document but published on or after the international filing date
- * "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- * "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- * "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- * "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- * "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- * "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- * "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 March 1994

Date of mailing of the international search report

08.04.94

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Van Puymbroeck, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/FR 93/01254

| C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
|--|--|-----------------------|
| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| A | <p>DE,A,35 01 493 (BAYER) 24 July 1986 see claim 1 see page 5, line 22 - page 6, line 21 see page 11, line 28 - page 12, line 27 -----</p> | 1 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/FR 93/01254

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| US-A-4816597 | 28-03-89 | NONE | |
| EP-A-0126359 | 28-11-84 | DE-A- 3318147 | 22-11-84 |
| | | CA-A- 1248951 | 17-01-89 |
| | | JP-A- 59222480 | 14-12-84 |
| | | US-A- 4485226 | 27-11-84 |
| GB-A-1487766 | 05-10-77 | NONE | |
| DE-A-3501493 | 24-07-86 | DE-A- 3660548 | 22-09-88 |
| | | EP-A,B 0190552 | 13-08-86 |
| | | JP-A- 61168606 | 30-07-86 |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No.

PCT/FH 93/01254

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 5 C08F20/36 C08G18/72 C07D251/34 C07C275/62

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 5 C08F C08G C07C C07D

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
|-----------|--|-------------------------------|
| X | US,A,4 816 597 (W.H.SNYDER ET AL.) 28 Mars 1989 voir revendications 1-6 voir colonne 3, ligne 62 - colonne 4, ligne 52 voir colonne 5, ligne 5 - ligne 19 voir exemple 2 | 1-4 |
| X | EP,A,0 126 359 (BAYER) 28 Novembre 1984 voir revendications 1-5 voir page 7, ligne 6 - ligne 15 voir page 10, ligne 6 - ligne 24 voir page 11, ligne 26 - page 13, ligne 12 voir page 18, ligne 3 - ligne 7 | 1-5 |

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *Z* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

18 Mars 1994

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

08.04.94

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tél. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Van Puymbroeck, M.

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No.

PC/FF 93/01254

C(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
|-----------|---|-------------------------------|
| A | GB,A,1 487 766 (THE B.F.GOODRICH CO.) 5 Octobre 1977 voir revendications 1-8,12 voir page 9, ligne 3 - ligne 36 --- | 1 |
| A | DE,A,35 01 493 (BAYER) 24 Juillet 1986 voir revendication 1 voir page 5, ligne 22 - page 6, ligne 21 voir page 11, ligne 28 - page 12, ligne 27 ----- | 1 |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No.

PCT/FR 93/01254

| Document brevet cité au rapport de recherche | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | Date de publication |
|---|------------------------|---|------------------------|
| US-A-4816597 | 28-03-89 | AUCUN | |
| EP-A-0126359 | 28-11-84 | DE-A- 3318147 | 22-11-84 |
| | | CA-A- 1248951 | 17-01-89 |
| | | JP-A- 59222480 | 14-12-84 |
| | | US-A- 4485226 | 27-11-84 |
| GB-A-1487766 | 05-10-77 | AUCUN | |
| DE-A-3501493 | 24-07-86 | DE-A- 3660548 | 22-09-88 |
| | | EP-A, B 0190552 | 13-08-86 |
| | | JP-A- 61168606 | 30-07-86 |

84-305007/49

DAINIPPON INK CHEM KK

15.04.83-JP-066736 (30.10.84) C08f-02/24 C09d-03/72

Curable aq. spalling compn. for corrosion resistant film - contains aq. dispersion prep. by emulsion polymerizing unsatd. monomers, and isocyanate cpd. or polymer

DNIN 15.04.83

*J5 9191-770-A

A82 G02 (A14)

C84-130168

5

A curabl aq. coating compn. comprises

(A) an isocyanate cpd. or its polymer; and
(B) an aq. dispersion prep. by emulsion polymerising

5-50 wt. % of a water-soluble ethylenically unsatd. monomer contg. cross-linking functional gp. and 95-50 wt. % of a (B-1) water-soluble ethylenically unsatd. monomer not contg. cross-linking functional gp. and/or water-insoluble ethylenically unsatd. monomer with a dispersing agent comprising water-soluble copolymer prep. by copolymerising ≥ 5 wt. % of (B-3) water-soluble ethylenically unsatd. monomer contg. cross-linking functional gp. ≥ 20 wt. % of water-soluble ethylenically unsatd. monomer not contg. a cross-linking functional gp. 0-75 wt. % of water-insoluble ethylenically unsatd. monomer, and 0-40 wt. % of an organic thiol of formula (B-2) in an amt. of 0.5-50 wt. pts. of the solids per 100 wt. pts. of the ethylenically unsatd. monomers to be copolymerised and

(B-3)

2-methyl-5-vinyl pyridine, 2-methylaminoethyl (meth)acrylate, 8-(t-butylamino)ethyl (meth)acrylate, 2-hydroxy-3-(meth)acryloxypropyl trimethyl ammonium or 2-dimethylaminovinyl ether. (7ppW59BLDwgNo0/0)



in test.

A(B-C8, 8-C9, 8-S5, 10-B3, 12-B1A) G(2-A2C, 2-A2C1, 2-A2C2, 2-A2C3, 2-A2D, 2-A2D3, 2-A2D4, 2-A5)

In the absence of a surfactant.

785

2-36C

R-(SH)n

(1)

R = 2-66 hydrocarbon group or carboxylate residue; and n = 1-8.

ADVANTAGE

The coating compn. is curable at ambient temp. or higher temp. to provide a cured coating film having markedly improved mechanical properties and resistance against water, corrosion and chemicals.

MATERIALS

(B-1)

The water-soluble ethylenically unsatd. monomer contg. cross-linking functional gp. is pref. hydroxyethyl (meth)acrylate, (meth)acrylic amide, N-methylol acrylic amide, N-alkoxymethylacrylic amide or glycidyl (meth)acrylate.

The water-soluble ethylenically unsatd. monomer contg. no cross-linking functional group is pref. vinyl toluene or vinyl sulphonic acid or its salt, (meth)acrylic, crotonic, maleic, fumaric or itaconic acid or its salt, vinyl pyridine,

(B-2)

J59191770-A+

1 2 3

